

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИЙ ПЕРОКСИД-ЭЛЕКТРОНОДОНОР

Горбатов В.В., Довнар И.Д., Арбузов А.В., Кугач А.А

Вещества, проявляющие электронодонорные свойства по отношению к элементоорганическим пероксидам (ЭОП) подгруппы кремния, способствуют разложению ЭОП по радикальному механизму, тем самым увеличивая иницилирующую активность пероксидов в процессах полимеризации и вулканизации. При этом начальной стадией тер-

мораспада пероксидов в присутствии электронодоноров является образование предреакционного комплекса пероксида с добавкой донора электронов.

Проведено термохимическое исследование комплексообразования в нанане или диглиме ЭОП подгруппы кремния с различными электронодонорами. Исследование проведено на примере пероксидов $R_{4-n}E(OOR')_n$, где $E = Si, Ge, Sn$; $R = CH_3, C_2H_5$; $R' = C(CH_3)_3, Si(CH_3)_3$; $n = 1-4$. В качестве электронодоноров использовались амины (диэтиламин, 2-аминопиридин, пиперидин, м-толуидин, гексаметилендиамин и др.), мочевины (метилмочевина, фенилмочевина, тетраметилмочевина, мочевины, тиомочевина и др.), серосодержащие соединения (алкилксантогенаты калия, рубановодородная кислота и органические сульфиды), изоцианаты (фенилизотиоцианат, гексилтиоцианат, дифенилметандитиоцианат и др.), органические фосфаты и фосфиты.

Калориметрическим методом в адиабатическом калориметре определены энтальпии смешения данных растворов при 298 К при различных соотношениях исходных компонентов. По полученным значениям энтальпий смешения растворов ЭОП с электронодонорами были рассчитаны константы устойчивости K_c и энтальпии образования комплексов ΔH° . Прочность образующихся комплексов зависит как от природы ЭОП, так и от природы электронодонора. Оловоорганические пероксиды по сравнению с кремнийорганическими и германийорганическими пероксидами образуют более прочные комплексы, что свидетельствует о координации электронодонора по гетероатому пероксида при комплексообразовании, а не по пероксидной связи. С увеличением числа пероксидных групп (с увеличением n) возрастает способность пероксидов к комплексообразованию с добавками электронодоноров. Степень переноса электрона от донора к ЭОП изменяется от 0,01 до 0,2 в зависимости от прочности образующегося комплекса. Комплексообразование изменяет электронное строение пероксидов, в результате чего реакционная способность ЭОП возрастает.